

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-146218

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl.

C08L101/14  
// A61F 13/53  
A61F 13/49  
A61F 5/44  
A61L 15/60  
C08F246/00

(21)Application number : 2000-348722

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 15.11.2000

(72)Inventor : HARADA NOBUYUKI  
TAMADA MINA  
TADA KENJI  
SAKAMOTO SHIGERU  
ADACHI YOSHIJI  
KITAYAMA TOSHIMASA

(54) WATER-SWELLABLE CROSSLINKED COMPOSITION AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a water-swellable crosslinked composition that can efficiently exhibit excellent absorbability while restraining effects of the salt concentration of a solution to be absorbed, and that has a good cost performance, and to provide a method for preparing a water-swellable crosslinked composition that can regulate the pH of a material surrounding the composition during its absorption to an optimum value, without decreasing the water absorption rate of a salt water.

**SOLUTION:** The water-swellable crosslinked composition comprises an acidic water-absorbing resin and a basic water-absorbing resin, wherein the acidic resin has both a strongly acidic group with a PKa of  $<2$  and a weakly acidic group with a PKa of  $\geq 2$  and  $<12$ . When preparing the resin composition, a resin having both a strongly acidic group with a PKa of  $<2$  and a weakly acidic group with a PKa of  $\geq 2$  and  $<12$  is used as the acidic water-absorbing resin, and the ratio of the strongly acidic group to the weakly acidic group in the resin is changed so that the pH of a material surrounding the composition can be regulated to an arbitrary value in the range of pH 1 to 10 when the resin composition is used for absorbing water.

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-146218

(P2002-146218A)

(43)公開日 平成14年5月22日(2002.5.22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル*(参考)
C 0 8 L 101/14		C 0 8 L 101/14	3 B 0 2 9
// A 6 1 F 13/53		A 6 1 F 5/44	H 4 C 0 0 3
13/49		C 0 8 F 246/00	4 C 0 9 8
5/44		A 4 1 B 13/02	D 4 J 0 0 2
A 6 1 L 15/60		A 6 1 F 13/18	3 0 7 A 4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-348722(P2000-348722)

(22)出願日 平成12年11月15日(2000.11.15)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 原田 信幸

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 玉田 美奈

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74)代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水膨潤性架橋体組成物およびその調製方法

## (57)【要約】

【課題】 吸収する溶液の塩濃度による影響を抑えながら、優れた吸収能力を効率良く発揮し、しかもコストパフォーマンスも良好な水膨潤性架橋体組成物と、塩水の吸水倍率を低下させることなく、吸水時の外部pHが最適な値になるように調整することができる水膨潤性架橋体組成物の調製方法を提供する。

【解決手段】 水膨潤性架橋体組成物は、酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂とを含んでなる水膨潤性架橋体組成物であって、前記酸性吸水性樹脂が、PKaが2未満の強酸性基と、PKaが2以上12未満の弱酸性基とを併せて有することを特徴とする。水膨潤性架橋体組成物の調製方法は、酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂とを含んでなる水膨潤性架橋体組成物を調製するにあたり、前記酸性吸水性樹脂として、PKaが2未満の強酸性基とPKaが2以上12未満の弱酸性基とを併せて有する樹脂を用い、該樹脂における強酸性基と弱酸性基との導入比率を変化させて、水膨潤性架橋体組成物の吸水時の外部pHがpH1からpH10までの範囲の任意の値になるように調整する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂とを含んでなる水膨潤性架橋体組成物であって、前記酸性吸水性樹脂が、 $PK_a$  が 2 未満の強酸性基と、 $PK_a$  が 2 以上 12 未満の弱酸性基とを併せて有することを特徴とする水膨潤性架橋体組成物。

【請求項 2】前記酸性吸水性樹脂が、 $PK_a$  が 2 未満の強酸性基を有する単量体と、 $PK_a$  が 2 以上 12 未満の弱酸性基を有する単量体とを含む単量体成分が共重合されてなる架橋体である、請求項 1 に記載の水膨潤性架橋体組成物。

【請求項 3】前記強酸性基と前記弱酸性基との比率が、強酸性基：弱酸性基（モル比）＝5：95～60：40 である、請求項 1 または 2 に記載の水膨潤性架橋体組成物。

【請求項 4】前記酸性吸水性樹脂に含まれる全酸性基のうち 50～100 モル％が未中和の酸性基であり、かつ、前記塩基性吸水性樹脂に含まれる全塩基性基のうち 50～100 モル％が未中和の塩基性基である、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の水膨潤性架橋体組成物。

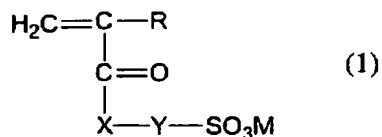
【請求項 5】前記酸性吸水性樹脂と前記塩基性吸水性樹脂との混合比率が、酸性吸水性樹脂：塩基性吸水性樹脂（重量比）＝9：1～2：8 である、請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の水膨潤性架橋体組成物。

【請求項 6】前記強酸性基がスルホン酸基である、請求項 1 から 5 までのいずれかに記載の水膨潤性架橋体組成物。

【請求項 7】前記弱酸性基がカルボン酸基である、請求項 1 から 5 までのいずれかに記載の水膨潤性架橋体組成物。

【請求項 8】前記強酸性基を有する単量体が、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、アリルスルホン酸および下記一般式（1）で表される単量体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 2 から 7 までのいずれかに記載の水膨潤性架橋体組成物。

## 【化 1】



（式（1）中、R は、水素原子またはメチル基であり、X は、酸素原子またはイミノ基であり、Y は、炭素数 2～10 の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキレン基であり、M は、水素原子またはアルカリ金属、アルカリ土類金属である。）

【請求項 9】酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂とを含んでなる水膨潤性架橋体組成物を調製するにあたり、前

記酸性吸水性樹脂として、 $PK_a$  が 2 未満の強酸性基と  $PK_a$  が 2 以上 12 未満の弱酸性基とを併せて有する樹脂を用い、該樹脂における強酸性基と弱酸性基との導入比率を変化させて、水膨潤性架橋体組成物の吸水時の外部 pH が pH 1 から pH 10 までの範囲の任意の値になるように調整する、水膨潤性架橋体組成物の調製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、あらゆる溶液において優れた吸水能力を発揮する水膨潤性架橋体組成物およびその調整方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料の構成素材として、体液を吸収させることを目的とし、いわゆる吸水性樹脂が幅広く使用されている。吸水性樹脂は、3 次元に架橋されたポリマー鎖上に固定された解離性基が解離することにより浸透圧が発生し、吸水が起こるものであり、従来、コストパフォーマンスの観点から、例えばポリアクリル酸架橋体のナトリウム塩が一般的に用いられていた。しかし、例えば紙オムツに吸収される尿のように、吸収する溶液中に電解質成分が存在すると、急激に浸透圧が弱まり、吸水能力が低下するといった問題があった。

【0003】吸収する溶液中に多量の電解質成分を含む場合にも優れた吸水能力を発揮しうるものとしては、WO96/24832、WO98/37149、WO99/25898、WO00/09612 等に開示されているように、未中和の酸性基を有する酸性吸水性樹脂と未中和の塩基性基を有する塩基性吸水性樹脂とを組み合わせることにより、吸収する溶液中の電解質成分を取り込んで自身を中和し、吸収する溶液の塩濃度を低下させると同時に浸透圧を発現させるようにした吸水性樹脂組成物が知られている。具体的には、例えば、酸性吸水性樹脂としてはポリアクリル酸架橋体等が、塩基性吸水性樹脂としてはポリエチレンイミンやポリビニルアミン等が、コストパフォーマンスの観点から一般に用いられている。しかし、この場合、例えばポリアクリル酸架橋体は弱酸であるため解離性が弱く、浸透圧が小さく、また、吸収液中の塩を取り込んで中和するのに時間がかかるため、吸水速度が遅いという問題があった。特に、吸収される溶液の塩濃度が低いと、吸水能力が低下するといった問題を生じていた。

【0004】この問題を解決するには、前記ポリアクリル酸架橋体に代えて、例えば 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMPS）等の強酸ホモポリマーを用いることが考えられる。これによれば、強酸性であるため、未中和であっても吸水が可能であり、吸水速度や低塩濃度溶液中での吸水能力は改善されるが、その一方で、モノマーユニットが大きくなるために単位重量当たりの官能基数が減少することになるため、塩濃度

を低下させる効果が小さくなり、結果として、塩濃度の高い溶液に対する吸水能力が低下し、しかもコストパフォーマンスも悪くなるといった問題が起こる。

【0005】また、従来の酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂とを組み合わせた吸水性樹脂組成物は、例えばオムツ等の用途に用いた場合、尿の吸水時に外部pHが上昇し、皮膚安全性を損なうといった問題を招くことがあった。そこで、従来は、酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂との混合比率を変化させることにより、吸水時の外部pHを任意の値に調整することが行なわれていた。しかし、吸水時の外部pHを調整することを重視して設定される酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂との最適混合比率は、塩水の吸水倍率の向上を考慮して設定される両樹脂の最適混合比率と一致するとは限らないため、吸水倍率の低下が起こってしまうことがあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、本発明の課題は、吸収する溶液の塩濃度による影響を抑えながら、優れた吸収能力を効率良く発揮し、しかもコストパフォーマンスも良好な水膨潤性架橋体組成物と、塩水の吸水倍率を低下させることなく、吸水時の外部pHが最適な値になるように調整することができる水膨潤性架橋体組成物の調製方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、酸性吸水性樹脂中に弱酸性基と強酸性基とを共存させることによって、吸収する溶液の塩濃度にかかわらず常に優れた吸収能力を発現することができ、しかも単位重量当たりの官能基数の減少を少なくすることができるので、高い吸収能力、特に加圧下での高い吸収能力と、コストパフォーマンスとを実現できることを見だし、本発明に到達した。すなわち、本発明の水膨潤性架橋体組成物は、酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂とを含んでなる水膨潤性架橋体組成物であって、前記酸性吸水性樹脂が、PKaが2未満の強酸性基と、PKaが2以上12未満の弱酸性基とを併せて有することを特徴とする。

【0008】また、本発明の水膨潤性架橋体組成物の調製方法は、酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂とを含んでなる水膨潤性架橋体組成物を調製するにあたり、前記酸性吸水性樹脂として、PKaが2未満の強酸性基とPKaが2以上12未満の弱酸性基とを併せて有する樹脂を用い、該樹脂における強酸性基と弱酸性基との導入比率を変化させて、水膨潤性架橋体組成物の吸水時の外部pHがpH1からpH10までの範囲の任意の値になるように調整するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明の水膨潤性架橋体組成物に用いられる酸性

吸水性樹脂とは、純水中でのpHが6以下の酸性を示すものであり、PKaが2未満の強酸性基（以下、単に「強酸性基」と略す）と、PKaが2以上12未満の弱酸性基（以下、単に「弱酸性基」と略す）とを併せて有するものである。なお、PKaとは、酸の解離度を示すパラメータであるが、本発明における官能基のPKaは、架橋体を合成するのに用いる単量体が25℃で示すPKaとする。また、例えば、芳香環をもつスチレン系ポリマーやヒドロキシル基を有するポリビニルアルコール等の架橋体に対する、発煙硝酸によるスルホン化、酸化によるカルボキシル化、POCl<sub>3</sub>処理とそれに続く加水分解によるリン酸化などによって官能基を導入する場合における官能基のPKaは、そこで形成される高分子量体中の繰り返し単位構造を確定し、その繰り返し単位をもつ高分子量体を合成しうる単量体が25℃で示すPKaとする。なお、例えばリン酸のような多価の酸においては複数のPKa値をもちうるが、そのような場合、本発明では最も低い値のPKaを唯一のPKa値として定義する。

【0010】前記強酸性基と前記弱酸性基との比率は、強酸性基：弱酸性基（モル比）＝5：95～70：30であることが好ましく、より好ましくは5：95～60：40、最も好ましくは5：95～50：50であるのがよい。強酸性基が前記比率より多いと、酸性官能基の減少が大きくなり、吸収する溶液の塩濃度の低下効果が小さくなるため、吸収倍率の低下が起こる。一方、強酸性基が前記比率より少ないと、解離性の大きい強酸の効果が小さくなり、吸収速度が低下するとともに、低塩濃度溶液の吸収能力が著しく低下することとなる。前記PKaが2未満の強酸性基としては、例えば、スルホン酸基が挙げられる。前記PKaが2以上12未満の弱酸性基としては、例えば、カルボン酸基、リン酸基等が挙げられ、これらの中でも特にカルボン酸基が好ましい。

【0011】前記酸性吸水性樹脂は、水を吸収し膨潤することのできる範囲まで架橋されている酸性吸水性樹脂からなり、好ましくは、0.9%の塩化ナトリウム溶液（生理食塩水）に対する無加圧下の吸収倍率が5g/g以上、さらに好ましくは10g/g以上、最も好ましくは15g/g以上であるのがよい。具体的には、例えば、全酸性基の50%～100モル%が未中和の酸の形で存在し水不溶性となるまでゆるく架橋された酸性樹脂が好ましく挙げられる。より好ましくはその酸性基の70～100モル%が未中和の酸の形で存在し、最も好ましくはその酸性基の90～100モル%が未中和の酸の形で存在し且つ水不溶性になるまでゆるく架橋された酸性樹脂である。

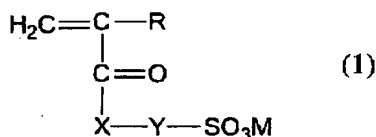
【0012】本発明の水膨潤性架橋体組成物に用いられる酸性吸水性樹脂は、具体的には、例えば、PKaが2未満の強酸性基を有する単量体と、PKaが2以上12未満の弱酸性基を有する単量体とを含む単量体成分が共

重合されてなる架橋体が挙げられる。もちろんこれに限  
定されるものではなく、例えば、後述するイ)～ニ)の  
方法によって得られるものであってもよい。前記PKa  
が2未満の強酸性基を有する単量体としては、例えば、  
ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルトルエ  
ンスルホン酸、アリルスルホン酸および下記一般式

(1)で表される単量体からなる群から選ばれる少なく  
とも1種が好ましく挙げられる。これら強酸性基を含有  
する単量体は、単独で用いてもよく、2種以上を併用し  
てもよい。

【0013】

【化2】



【0014】(式(1)中、Rは、水素原子またはメチ  
ル基であり、Xは、酸素原子またはイミノ基であり、Y  
は、炭素数2～10の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキレ  
ン基であり、Mは、水素原子またはアルカリ金属、アル  
カリ土類金属である。)

前記一般式(1)で表される単量体としては、具体的  
には、例えば、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチル  
プロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタン  
スルホン酸等が挙げられる。前記PKaが2以上12未  
満の弱酸性基を有する単量体としては、例えば、アクリ  
ル酸、メタクリル酸、エタアクリル酸、クロトン酸、ソ  
ルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、けい皮酸、および  
これらの酸無水物等のカルボン酸基含有重合性単量体；  
2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェ  
ート、フェニル-2-(メタ)アクリロイルエチルホスフ  
ェート、ビニルリン酸等のリン酸基含有重合性単量体；  
等が挙げられる。これら弱酸性基を含有する単量体は、  
単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。前記  
例示の中でも特に、カルボン酸基を有するものが好まし  
く、特にアクリル酸が好適である。

【0015】前記強酸性基を含有する単量体と前記弱酸  
性基を有する単量体とを含む単量体成分としては、必要  
に応じて、他の重合性単量体が含まれていても良い。他  
の重合性単量体としては、例えば、メチル(メタ)アク  
リレート、エチル(メタ)アクリレート、メトキシポリ  
エチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレ  
ングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの不飽和カル  
ボン酸(アクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル  
酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン  
酸、けい皮酸など)のアルキルまたはアルキレンオキシ  
ドエステル類；スチレンなどの芳香族ビニル炭化水素；  
エチレン、プロピレン、ブテンなどの脂肪族ビニル炭化  
水素；アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類；アク

リルアミド、メタアクリルアミドなどの不飽和アミド  
類；などが挙げられる。単量体成分としてこれら他の重  
合性単量体が含まれる場合、その含有量は、全単量体成  
分および下記共重合性架橋剤の合計重量に対して通常4  
0重量%以下、好ましくは20重量%以下とするのがよ  
い。

【0016】前記酸性吸水性樹脂は、例えば、イ)前記  
強酸性基を含有する単量体と前記弱酸性基を有する単量  
体とを含む単量体成分を共重合性架橋剤の存在下に重合  
する方法、ロ)前記強酸性基を含有する単量体と前記弱  
酸性基を有する単量体とを含む単量体成分を重合して得  
られた酸基含有重合体に後架橋処理を施す方法、ハ)強  
酸性基を有するポリマーと弱酸性基を有するポリマーと  
を混合し、後架橋を施す方法、ニ)芳香環をもつスチレ  
ン系ポリマーやヒドロキシル基を有するポリビニルアル  
コール等の架橋体に対して、発煙硝酸によるスルホン  
化、酸化によるカルボキシル化、POCl<sub>3</sub>処理とそれ  
に続く加水分解によるリン酸化などの処理を施すことに  
よって官能基を導入する方法、などの従来公知の方法に  
より得ることができる。特に好適に採用される酸性吸水  
性樹脂の製法は、その重合度および架橋度のコントロール  
の容易さから、イ)の単量体成分を共重合性架橋剤の  
存在下に重合する方法である。

【0017】なお、ロ)およびハ)の酸基含有重合体の  
後架橋処理は、例えば、I)加熱処理により架橋構造を  
導入する方法、II)電子線、ガンマ線などの放射線  
照射により架橋構造を導入する方法、III)ポリエチ  
レングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジ  
グリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレ  
ングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペ  
ンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレン  
イミン、エチレンカーボネートなどの酸基含有重合体の  
官能基と反応し得る官能基を1分子中に2個以上有する  
化合物により重合体に架橋構造を導入する方法、などに  
より達成することができる。

【0018】また、前記ロ)またはハ)の方法により酸  
基含有重合体に後から架橋を導入する場合、用いられる  
酸基含有重合体の重量平均分子量は10,000以上で  
あることが好ましく、100,000以上であることが  
さらに好ましく、1,000,000位以上であることが  
最も好ましい。前記イ)の単量体成分を共重合性架橋  
剤の存在下に重合する方法により酸性吸水性樹脂を得る  
際には、共重合性架橋剤として、少なくとも2個の重合  
性二重結合を有する化合物(1)、または、少なくとも  
1個の重合性二重結合を有しかつ反応性官能基を少なく  
とも1個有する化合物(2)を用いるとよい。

【0019】前記化合物(1)の具体例としては、例え  
ば、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、  
(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、  
(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレー

ト、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジビニルケトン、トリビニルベンゼン、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0020】前記化合物(2)の具体例としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートのような一分子中にエポキシ基と重合性二重結合を有する化合物；N-メチロール(メタ)アクリルアミドのような一分子中にヒドロキシ基と重合性二重結合を有する化合物；N, N, N-トリメチル-N-(メタ)アクリロイオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチル-N-(メタ)アクリロイオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、アリルアミン、ビニルピリジンのような1~4級アミノ基含有不飽和化合物；などが挙げられる。

【0021】前記共重合性架橋剤のうちで好ましいものは、ビス(メタ)アクリルアミド、ポリオールと不飽和モノカルボン酸とのジ-またはポリ-エステル、ポリアリル化合物であり、特に好ましいものは、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジアクリレート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカンより選ばれる少なくとも1種である。前記共重合性架橋剤の使用量は、全単量体成分および該共重合性架橋剤の合計重量に対して通常0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%とするのがよい。共重合性架橋剤の使用量が0.001重量%未満であると、得られた酸性吸水性樹脂は吸水時のゲル強度が小さくなることがあり、10重量%を越えると、吸水倍率が低くなることがあるため、いずれも好ましくない。

【0022】前記イ)の方法で単量体成分を共重合性架橋剤の存在下に重合する際、または、前記ロ)の方法で単量体成分を重合する際には、さらに、澱粉やセルロース、澱粉やセルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸架橋体等の親水性高分子、次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤や、水溶性ないし水分散性界面活性剤を添加してもよい。なお、これら重合性単量体に加える化合物は、米国特許4076663号、同4320040号、同4833222号、同

5118719号、同5149750号、同5154713号および同5264495号や、欧州特許03729831号および同0496594号などに例示されている。

【0023】前記イ)の方法で単量体成分を共重合性架橋剤の存在下に重合する重合方法、または、前記ロ)またはハ)の方法で単量体成分を重合する重合方法は、例えば、バルク重合や沈澱重合を採用することも可能であるが、性能面や重合の制御の容易さから、単量体を水溶液として、水溶液重合、逆相懸濁重合を行うことが好ましい。この際の溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、アセトン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、またはこれらの2種以上の混合物を使用することができ、溶媒を使用した場合の酸基含有重合性単量体の濃度には特に限定はないが、重量基準で通常10%以上、好ましくは15~80%とするのがよい。

【0024】また、前記重合温度については、通常0℃~150℃、好ましくは10~100℃の範囲とするのがよい。また、前記重合を開始させる方法としては、従来公知の方法で行えばよく、例えば、ラジカル重合触媒を用いて重合させる方法、および放射線、電子線、紫外線などを照射する方法を挙げることができる。なお、ラジカル重合触媒を用いる方法における触媒としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどの無機過酸化物；t-ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキシドなどの有機過酸化物；2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、アゾイソブチロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ化合物を挙げることができる。また、過酸化物のような酸化性ラジカル重合触媒を用いる場合、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸等の還元剤を併用してレドックス重合としても良い。これらラジカル重合触媒は複数種を併用して用いてもよい。また、ラジカル重合触媒の使用量も通常で良く、例えば、全重合性単量体および共重合性架橋剤の合計重量に対して通常0.0005~5重量%、好ましくは0.0001~1重量%である。

【0025】上記方法で得られる酸性吸水性樹脂は、含水ゲルを細分化してそのまま使用してもよいし、あるいは、必要により、従来公知の乾燥・粉碎・分級工程を経て、実質上乾燥した粉末の状態で使用してもよい。前記乾燥の際には、乾燥温度は40~200℃の範囲とするのが好ましい。さらに好ましくは、単量体の種類や架橋剤の種類にもよるが、例えば2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を用いた場合には、100℃以上で乾燥すると、溶出可溶分量が増加するか、あるいは無加圧下での吸収倍率の低下を伴う恐れがあるので、40~100℃で乾燥するのがより好ましく、40~8

0℃で乾燥するのが最も好ましい。

【0026】本発明における酸性吸水性樹脂は、溶出可溶分量が20%以下であることが好ましく、さらに好ましくは15%以下、最も好ましくは10%以下であるのがよい。本発明における酸性吸水性樹脂の粒子サイズは、全重量の90%以上が、粒径10ミクロン～1cmの範囲に入っていることが好ましく、さらに好ましくは10ミクロン～5000ミクロンの範囲、最も好ましくは10ミクロン～1000ミクロンの範囲に入っていることがよい。本発明における酸性吸水性樹脂の粒子形状は、特に制限はなく、例えば、不定形破砕状、球状、繊維状、棒状、略球状、扁平状等のものが使用できる。より好ましくは、米国特許出願第287509号に記載の界面活性剤を含まない球状粒子や不定形破砕状粒子、またはそれらの造粒物（もしくはその含水ゲル状物）が好適である。

【0027】本発明の水膨潤性架橋体組成物に用いられる塩基性吸水性樹脂とは、純水中でのpHが8以上の塩基性を示し、かつ純水を吸収し膨潤することのできる範囲まで架橋されている塩基性樹脂である。具体的には、例えば純水中でのPKbが2～12の範囲であり、純水の無加圧下での吸収倍率が1g/g以上であることが好ましく、PKbが2～10の範囲であり、純水の無加圧下での吸収倍率が3g/g以上であることがさらに好ましく、PKbが2～8の範囲であり、純水の無加圧下での吸収倍率が5g/g以上であることが最も好ましい。PKb値および純水の無加圧下での吸収倍率が前記範囲を外れると、本発明の効果を達成しにくい場合がある。このような物性値を示す塩基性吸水性樹脂としては、例えば塩基性基を含み、その塩基性基の50%～100モル%が未中和の塩基の形で存在し水不溶性となるまでゆるく架橋された塩基性樹脂が好ましく挙げられる。より好ましくはその塩基性基の70～100モル%が未中和の塩基の形で存在し、最も好ましくはその塩基性基の90～100モル%が未中和の塩基の形で存在し且つ水不溶性になるまでゆるく架橋された塩基性樹脂である。より好ましい塩基性吸水性樹脂としては、その塩基性基の50%～100モル%が未中和の塩基の形で存在し水不溶性となるまでゆるく架橋された1～3級のアミノ基含有架橋重合体が例示できる。

【0028】このようなものとしては、例えば、ポリアルキレンアミン架橋体、ポリビニルアミン架橋体、ポリアリルアミン架橋体、ポリN-ビニルイミダゾール架橋体、ポリビニルピリジン架橋体、ポリビニルピリジンアミンオキシド架橋体、ポリジアリルアミン架橋体、ポリアミドポリアミン架橋体、ポリジメチルアミノアルキルアクリレート架橋体、ポリジメチルアミノアルキルメタクリレート架橋体、ポリジメチルアミノアルキルアクリルアミド架橋体、ポリジメチルアミノアルキルメタクリルアミド架橋体、ポリアミジン架橋体、ポリアクリル酸

ヒドラジン架橋体、アスパラギン酸-ヘキサメチレンジアミン重縮合物の架橋体、ポリリシンのような塩基性ポリアミノ酸架橋体、キトサン架橋体、およびこれらの重合体の共重合体などを挙げることができる。これらは水膨潤性を示しかつ水不溶性になるまで架橋されていることが必須である。好ましくは、塩基性樹脂がアミノ基含有架橋重合体であり、より好ましくは、ポリエチレンイミン架橋体、ポリアリルアミン架橋体、ポリN-ビニルイミダゾール架橋体、ポリビニルピリジン架橋体、ポリビニルピリジンアミンオキシド架橋体、ポリアミジン架橋体、ポリアクリル酸ヒドラジン架橋体、およびポリジアリルアミン架橋体からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、最も好ましくは、ポリエチレンイミン架橋体、ポリアリルアミン架橋体より選ばれる少なくとも1種である。

【0029】前記塩基性吸水性樹脂は、例えば、i) 対応する塩基性基含有単量体を前述の酸性吸水性樹脂で例示したのと同様の共重合性架橋剤と共重合して架橋重合体とする方法、ii) 塩基性基含有重合体をその官能基（例えばアミノ基）と反応し得る基を2個以上有する架橋剤で架橋する方法など、従来公知の方法で重合体に架橋構造を導入することで得ることができる。前記ii)の方法における架橋剤としては、前記塩基性基含有重合体の官能基がアミノ基である場合には例えば、エポキシ基、アルデヒド基、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基、カルボキシル基、酸無水物基、酸ハライド基、エステル結合部分などを1分子あたり2個以上有する、従来一般に用いられている化合物を使用できる。このような架橋剤としては、例えば、ビスエポキシ化合物、エピクロロヒドリン、ジブロムエチレンなどのジハロゲン化物、ホルマリン、グリオキサールのようなジアルデヒド化合物、(ポリ)エチレングリコール類のジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコール類のジグリシジルエーテル、ネオペンチルアルコールなどのジアルコールのジグリシジルエーテル類、グリセロールのポリグリシジルエーテル類、メチレンビスアクリルアミド、ジアクリレート化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋剤の種類および量は、得られる塩基性吸水性樹脂の吸水倍率、強度などを考慮しつつ選択されるが、前記塩基性基含有重合体がアミノ基含有重合体である場合には、高分子のアミノユニットに対し0.001～20モル%の範囲が好ましい。架橋剤量が0.001モル%よりも少ない場合には得られる塩基性吸水性樹脂の吸水倍率が低くまた強度が不十分となり、20モル%を越える場合には吸水倍率が大きく低下することがある。

【0030】前記ii)の方法において塩基性基含有重合体を前記架橋剤で架橋する場合、用いる塩基性基含有重合体の重量平均分子量は1,000以上であることが好ましく、10,000以上であることがさらに好まし

く、100,000以上であることが最も好ましい。前記 i i) の方法において、前記塩基性基含有重合体と前記架橋剤とを架橋反応させる際の温度・反応時間は、使用される塩基性基含有重合体と架橋剤の組合せにもよるが、通常は、室温～150℃の温度で数秒～数時間の範囲である。好ましくは50℃～120℃の温度下で数秒～1時間の範囲であり、特に操作を連続的行なう場合には、容器内での滞留時間内に架橋反応を終えることが好ましく、容器をコンパクトにするためには反応を50℃～120℃の温度下で数秒～50分の範囲で終えるような条件を選択することが好ましい。また、反応は減圧下、常圧下、加圧下のいずれの状態で行なっても良い。

【0031】前記塩基性基含有重合体の架橋または塩基性基含有単量体と共重合性架橋剤との共重合は、溶媒希釈または水溶液状態で行うことができるが、水溶液状態で行うことが好ましい。または、ポリエチレンイミンのように高固形分状態でも固形化しないポリマーの場合は、希釈することなしに直接架橋反応を行うこともでき、この場合には乾燥工程を省略することができる。このようにして得られた(含水)ゲルは、そのままの状態で使用してもよいし、あるいは、必要により、従来公知の乾燥・粉碎・分級工程を経て、実質上乾燥した粉末の状態で使用してもよい。

【0032】前記乾燥の際には、乾燥温度は40～200℃の範囲とするのが好ましい。さらに好ましくは、官能基の種類や架橋剤の種類にもよるが、100℃以上で乾燥すると、ポリマーの着色や官能基の変化を伴う恐れがあるので、40～100℃で乾燥するのがより好ましく、40～80℃で乾燥するのが最も好ましい。本発明の水膨潤性架橋体組成物に用いられる塩基性吸水性樹脂は、溶出可溶分量が20%以下であることが好ましく、さらに好ましくは15%以下、最も好ましくは10%以下であるのよい。本発明における塩基性吸水性樹脂の粒子サイズは、全重量の90%以上が、粒径10ミクロン～1cmの範囲に入っていることが好ましく、さらに好ましくは10ミクロン～5000ミクロンの範囲、最も好ましくは10ミクロン～1000ミクロンの範囲に入っていることがよい。

【0033】本発明における塩基性吸水性樹脂の粒子形状は、特に制限はなく、例えば、不定形破碎状、球状、繊維状、棒状、略球状、扁平状等のものが使用できる。より好ましくは、米国特許出願第287509号に記載の界面活性剤を含まない球状粒子や不定形破碎状粒子、またはそれらの造粒物(もしくはその含水ゲル状物)が好適である。本発明の水膨潤性架橋体組成物は、前記酸性吸水性樹脂と前記塩基性吸水性樹脂とを含んでなるものである。このとき、前記酸性吸水性樹脂と前記塩基性吸水性樹脂との混合比率は、酸性吸水性樹脂：塩基性吸水性樹脂(重量比)＝9：1～2：8であることが好ましく、より好ましくは9：1～4：6、さらに好ましく

は9：1～6：4であるのがよい。酸性吸水性樹脂が前記割合より多くても、少なくとも、吸水する溶液の塩濃度を低下させる効果が小さくなる。

【0034】前記酸性吸水性樹脂と前記塩基性吸水性樹脂との混合は、例えば、両者を乾燥物の状態で混合する、いわゆるドライブレンド方法、そのドライブレンド物に1～20重量%の水等のバインダーを添加して表面でポリイオンコンプレックスを形成しながら両者を凝集造粒する方法、一方を乾燥物粉体としておき、これと他方のゲル(粉碎物)とを混合後粉碎するか、あるいは両者をゲル状態で混合後乾燥する、WO00/09612に記載のいわゆるゲルブレンド方法等により行うことができるが、ドライブレンド方法が好ましい。混合機としては、ニーダー、万能混合機、エクストルーダー、ナウターミキサー、リボンミキサー、バドルミキサー、エアーミックス、コニカルブレンダー等を例示することができる。なお、ここで言う「乾燥物」とは、含水率が20重量%未満(固形分が80重量%より多い)の状態をさし、一方、「ゲル」とは、含水率が20重量%以上(固形分が80重量%以下)の状態をさすものと定義する。

【0035】また、本発明では、さらに消毒剤、消臭剤、抗菌剤、香料、各種の無機粉末、有機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性繊維、フィラー、疎水性繊維、肥料等を前記塩基性吸水性樹脂と前記酸性吸水性樹脂の混合時に添加し、種々の機能を付与させることもできる。本発明の水膨潤性架橋体組成物は、例えば粒子状、繊維状、シート状などの形状に加工可能であるが、粒子状が好ましい。その際の粒度は、全重量の90%以上が、粒径10ミクロン～1cmの範囲に入っていることが好ましく、さらに好ましくは10ミクロン～2000ミクロンの範囲、最も好ましくは10ミクロン～1000ミクロンの範囲に入っていることがよい。

【0036】本発明の水膨潤性架橋体組成物は、4.83kPa下での吸収倍率が、純水に対して40g/g以上、0.1重量%の塩化ナトリウム水溶液に対して50g/g以上、さらに0.9重量%の塩化ナトリウム水溶液に対して19g/g以上であるのが好ましい。さらに好ましくは、純水に対して50g/g以上、0.1重量%の塩化ナトリウム水溶液に対して60g/g以上、さらに0.9重量%の塩化ナトリウム水溶液に対して21g/g以上であるのがよい。本発明の水膨潤性架橋体組成物は、0.345kPa下での吸収速度が60%以上であることが好ましく、65%以上であることがさらに好ましい。

【0037】本発明の水膨潤性架橋体組成物の脱塩量は、0.28g/g以上であることが好ましく、0.3g/g以上であることがさらに好ましく、0.32g/g以上であることが最も好ましい。本発明の水膨潤性架橋体組成物の調製方法は、酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂とを含んでなる水膨潤性架橋体組成物を調製する



にあたり、前記酸性吸水性樹脂として、PKaが2未満の強酸性基とPKaが2以上12未満の弱酸性基とを併せて有する樹脂を用い、該樹脂における強酸性基と弱酸性基との導入比率を変化させて、水膨潤性架橋体組成物の吸水時の外部pHがpH1からpH10までの範囲の任意の値になるように調整するものである。本発明の水膨潤性架橋体組成物においては、強酸性と弱酸性の官能基の導入率を変化させることにより酸性吸水性樹脂の解離度を調整することができる。したがって、従来のように、単に、酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂との混合比率を変化させることでのみ吸水時の外部pHを広範囲(pH1~pH10)に変化させる場合には、塩水の吸水倍率の向上を考慮して設定される酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂との最適混合比率から外れてしまうことがあり、吸水倍率の低下が必然的に起こってしまうという問題があったが、本発明によれば、酸性吸水性樹脂中の強酸性基と弱酸性基の比率を調整することにより、吸水倍率を犠牲にすることなく、吸水時の外部pHをpH1からpH10までの範囲で使用用途に応じ最適な任意の値に効率よく変化させることができるのである。本発明の水膨潤性架橋体組成物に期待できるこのような特性を利用した本発明の調製方法は、例えばオムツ等の用途において、尿の吸水時にpHが上昇し、皮膚安全性を損なうといった問題を回避するのに有用である。

【0038】本発明の水膨潤性架橋体組成物は、吸収する溶液の塩濃度にかかわらず、すばやく吸収できるので、衛生材料用吸水剤として好適に用いられるものである。具体的には、例えば、薄型化の進む紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の吸収体に特に好適に用いることができ、長時間使用した場合であっても漏れを著しく低減でき、表面をサラサラの乾いた状態に保つことができる吸収性物品を提供できる。さらに、本発明の水膨潤性架橋重合体は、鮮度保持剤、肉類・魚介類のドリップ吸収剤などの食品分野；植物や土壌の保水剤、法面緑化用保水剤などの農園芸分野；塗料添加剤、結露防止剤などの建材分野；光ケーブル用止水剤、海底ケーブル用止水剤などの通信分野；印刷フィルムの表面コート剤などの情報分野；含水土凝固剤などの産業用分野；使い捨てカイロ、塩化カルシウムを主剤とした乾燥剤などの家庭用品分野；土木用シーリング剤、コンクリート混和剤などの土木分野など広範囲の分野に好適に用いることができる。また、本発明の水膨潤性架橋重合体は、それ単独でアンモニアやメルカプタン等の不快な臭い物質を除去できる効果も有しているので、消臭製品の構成素材としても有効である。

【0039】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、水膨潤性架橋体組成物の諸物性の測定は、以下の方法で測定した。また、以下にお

いて、単に「部」、「%」とあるのは特にことわりがない限り、それぞれ「重量部」、「重量%」を表すものとする。

(a) 無加圧下の吸収倍率

固形分として0.2gに相当する量の酸性吸水性樹脂を、不織布製の袋(60mm×60mm)に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)中に浸漬した。60分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gで3分間水切りを行った後、袋の重量W1(g)を測定した。また、同様の操作を酸性吸水性樹脂を入れないで行い、その時の重量W0(g)を測定した。そして、これら重量W1、W0から、次式、

$$\text{無加圧下吸収倍率 (g/g)} = (W1 - W0) / 0.2 - 1$$

に従って、無加圧下の吸収倍率(g/g)を算出した。なお、測定に使用した粒子は、すべて500ミクロン~150ミクロンの範囲にふるい分けたものを使用した。

【0040】(b) 溶出可溶分

純水1Lの入ったビーカーに、固形分として1gに相当する量の酸性吸水性樹脂を投入し、静かに攪拌膨潤させた。16時間後、得られたゲル分散液を濾紙(ADVANTEC社製、No. 2)で濾過し、さらにガラスフィルター(Whatman GF/F, cat. No. 1825-090)で再度濾過した。得られた濾液200gを正確に300mlのナスフラスコにはかり取り、エバポレーターで約5gまで減圧濃縮した。この濃縮液の全量を重量W0(g)のアルミカップに移し、さらに残さがないように2gの純水で2回ナスフラスコを洗浄し、その洗浄液もアルミカップに移した。この濃縮液と洗浄液の入ったアルミカップを170℃で1時間乾燥した後、その重量W1(g)を測定した。そして、これら重量W1、W0から、次式、

$$\text{溶出可溶分 (重量\%)} = [(W1 - W0) \times 5 \times 100] / 1$$

に従って、溶出可溶分(重量%)を算出した。

【0041】(c) 4.83kPa下での吸収倍率

ステンレス400メッシュの金網(目の大きさ38μm)を底に融着させた内径60mmのプラスチックの支持円筒の底の網上に、固形分として0.9gに相当する量の水膨潤性架橋体組成物を均一に散布し、その上に水膨潤性架橋体組成物に対して、4.83kPaの荷重を均一に加えることができるように調整された、外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒との壁面に隙間が生じず、かつ上下の動きは妨げられないピストンと荷重をこの順に載置し、この測定装置一式の重量W0(g)を測定した。

【0042】150mmのペトリ皿の内側に直径90mmのガラスフィルターと濾紙を順に設置し、所定の塩水(純水、または、0.1重量%、0.2重量%、0.4重量%、0.9重量%の各塩化ナトリウム水溶液、また

は、塩化カリウム2.0g、硫酸ナトリウム2.0g、リン酸二水素アンモニウム0.85g、リン酸水素二アンモニウム0.15g、塩化カルシウム二水和物0.25g、塩化マグネシウム六水和物0.5gに溶解のための脱イオン水を加え総重量1000gとして得られる合成人工尿)をガラスフィルターの表面と同レベルになるように加える。その上に上記測定装置一式を前記湿った濾紙上にのせ、液を荷重下で吸収させる。水膨潤性架橋体組成物が所定時間(1時間または4時間)液を吸収した後、測定装置一式を持ち上げ、その重量W1(g)を再測定する。そして、これら重量W1、W0から、次式、

$$4.83\text{ kPa下での吸収倍率} = (W1 - W0) / 0.19$$

に従って、4.83 kPa下での吸収倍率を算出した。なお、重量測定は、ピストンと荷重が載ったまま行った。

【0043】(d) 0.345 kPa下での吸収倍率かける荷重を0.345 kPaとすること以外は上記(c)の測定法と同様にして、測定、算出した。

(e) 吸収速度

かける荷重を0.345 kPaまたは2.07 kPaとすること以外は上記(c)の測定法と同様にして、0.9重量%の塩化ナトリウム水溶液に対する吸収倍率(g/g)を5分と10時間について測定した。そして、次式、  
吸収速度 = (5分での吸収倍率) / (10時間での吸収倍率)

に従って、吸収速度を算出した。

【0044】(f) 脱塩量

固形分として1gに相当する量の水膨潤性架橋体組成物を200mlビーカーにはかり取り、100gの生理食塩水(0.9重量%の塩化ナトリウム水溶液)中に投入し、静かに攪拌膨潤させた。4時間後、得られた膨潤ゲルを含んだ液を濾過し、分取した濾液の重量W1(g)と、濾液の電気伝導率から求めた塩化ナトリウム濃度C1(重量%)とから、次式、

$$\text{脱塩量 (g/g)} = (0.9 - W1 \times C1 / 100) / 1$$

に従って、脱塩量(ゲル中に取り込まれた塩量)(g/g)を算出した。

【0045】(g) 吸水時の外部pH

150mlビーカーに、生理食塩水(0.9重量%の塩化ナトリウム水溶液)100g、25mmのテフロン(登録商標)コートされた攪拌子、およびpH計(堀場製作所製、モデルD-24)に接続されたpH電極を入れ、600rpmで攪拌下、pHが5.5±2の範囲に入っていることを確認した。次いで、攪拌を維持しつつ、pH電極が差し込まれた条件で、吸水性樹脂組成物0.5gを投入した。この時点をも0分として、これ以降

0.5分、1分、2分、5分、30分、1時間、2時間後のpHを測定し、吸水時の外部pHとした。

【0046】(酸性吸水性樹脂(A1)～(A15)の製造例) 単量体濃度は2.78モル/kg溶液とし、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩(V-50、和光純薬工業(株)製)0.218g/モル単量体を用い、L-アスコルビン酸0.018g/モル単量体、過酸化水素0.072g/モル単量体を用いることを統一条件として重合を行い、酸性吸水性樹脂(A1)～(A15)を合成した。各々の共重合比率、架橋剤種(N, N'-メチレンビスアクリルアミド(MBAA)またはトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA))、架橋剤量を表1に示す。以下に、代表例として酸性吸水性樹脂(A3)の合成例を示す。

【0047】(酸性吸水性樹脂(A3)合成) アクリル酸(AA)115.3g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)82.9g、架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド(MBAA)0.154g、および水505.89gを混合、攪拌して、均一溶液を調製した。これを、容量1Lの開閉可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を23℃の温度に保ちながら反応系の窒素置換を60分間続けた。次いで、攪拌下に2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩(V-50)の10重量%水溶液4.36g、過酸化水素の3重量%水溶液4.80g、およびL-アスコルビン酸の0.5重量%水溶液7.20gをそれぞれ添加したところ、3分後に重合が開始し、11分後に反応系はピーク温度(77.7℃)に達した。重合温度がピークに達した後、60℃のバスで20分間反応系を熟成させ、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出した。得られた含水ゲル状架橋重合体を、厚さ2mm、幅3mm、長さ10mmの短冊状に細分化し、60℃の熱風乾燥機中で2時間乾燥した。乾燥物を卓上粉碎機で粉碎し、粉碎物を目開き850ミクロンの金網を通過せしめ、さらに60℃の真空乾燥機で16時間乾燥して、平均粒子サイズが420ミクロンの酸性吸水性樹脂(A3)を得た。

【0048】(酸性吸水性樹脂(A16)の製造例) まず、架橋剤として用いるオキサゾリン基含有ポリマー水溶液を合成した。すなわち、攪拌機、還流冷却器、窒素導入管、温度計および滴下ロートを備えたフラスコに、脱イオン水370部を仕込み、適量の28重量%アンモニア水でpHを9.0に調整した後、緩やかに窒素ガスを流しながら60℃に加熱した。そこへ、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩の5重量%水溶液を投入し、続いて、予め調製しておいた、アクリル酸エチル2部、メタクリル酸2部、アクリル酸メトキシポリエチレングリコール76部および2-イソプロペニル-2-オキサゾリン20部の単量体混合物を、3時間に

わたって滴下した。滴下中は窒素ガスを吹き込み続け内温を $60 \pm 1^\circ\text{C}$ に保った。滴下終了後、内温を $70^\circ\text{C}$ に昇温し3時間攪拌を続けて反応を完結させた。その後、冷却して、適量の28重量%アンモニア水でpHを9.0に調整し、重量平均分子量55000、不揮発分30重量%のオキサゾリン基含有ポリマー水溶液を得た。オキサゾリン基の含有量は0.18モル/100gポリマーであった。

【0049】次いで、アクリル酸(AA)57.65g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)41.45g、架橋剤として上記オキサゾリン基含有ポリマー水溶液5.555g(オキサゾリン基として0.3モル%)、および水247.47gを混合、攪拌して、均一溶液を調製した。これを、容量1Lの開閉可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を $23^\circ\text{C}$ の温度に保ちながら反応系の窒素置換を60分間続けた。次いで、攪拌下に2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩(V-50)の10重量\*

\*%水溶液2.18g、過酸化水素の3重量%水溶液2.40g、およびL-アスコルビン酸の0.5重量%水溶液3.60gをそれぞれ添加したところ、2分後に重合が開始し、11分後に反応系はピーク温度( $70.0^\circ\text{C}$ )に達した。重合温度がピークに達した後、 $60^\circ\text{C}$ のバスで2時間反応系を熟成させ、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出した。得られた含水ゲル状架橋重合体を、厚さ2mm、幅3mm、長さ10mmの短冊状に細分化し、 $60^\circ\text{C}$ の熱風乾燥機中で3時間乾燥した。乾燥物を卓上粉碎機で粉碎し、粉碎物を目開き850ミクロンの金網を通過せしめ、さらに $60^\circ\text{C}$ の真空乾燥機で16時間乾燥して、平均粒子サイズが440ミクロンの酸性吸水性樹脂(A16)を得た。

【0050】酸性吸水性樹脂(A1~A16)の無加圧下での吸収倍率など物性を表1に示す。

【0051】

【表1】

	共重合比率(モル比) AA/AMPS	架橋剤種 /量(モル%)	乾燥温度 ( $^\circ\text{C}$ )	無加圧下吸収倍率 (g/g)	溶出可溶分 (重量%)
A1	100/0	MBAA/0.05	60	8.1	—
A2	90/10	MBAA/0.05	60	17.5	—
A3	80/20	MBAA/0.05	60	28.7	13.6
A4	70/30	MBAA/0.05	60	33.8	—
A5	50/50	MBAA/0.05	60	39.2	—
A6	30/70	MBAA/0.05	60	42.3	—
A7	0/100	MBAA/0.05	60	44.5	—
A8	80/20	MBAA/0.05	135	溶解	溶解
A9	80/20	TMPTA/0.05	60	27.8	11.3
A10	80/20	TMPTA/0.05	135	12.6	13.4
A11	100/0	MBAA/0.15	60	7.0	—
A12	80/20	MBAA/0.15	60	23.8	—
A13	50/50	MBAA/0.15	60	32.8	—
A14	0/100	MBAA/0.15	60	30.0	—
A15	80/20	MBAA/0.3	60	18.9	—
A16	80/20	オキサゾリン基含有ポリマー /0.3	60	18.2	—

【0052】(塩基性吸水性樹脂(B1)の製造例)攪拌機、還流冷却器、温度計および滴下ロートを備え、内部にバッフルを取り付けた2Lのセパラブルフラスコに、無機粒子(商品名「アエロジルR972」日本アエロジル社製)6gを含むシクロヘキサン溶液600mlを仕込み、室温下で攪拌を行った。次いで、予め $0^\circ\text{C}$ に冷却した30%のポリエチレンイミン(商品名「エポミンP-1000」(株)日本触媒製)337.3g、および純水102.5gからなる親水性高分子化合物水溶液に、架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエ

ーテル(商品名「デナコールEX-810」ナガセ化成工業(株)製)の50%水溶液21.8gを攪拌しながら加えて、架橋剤と親水性高分子化合物とを含む水溶液を調製し、これを室温下で攪拌しながら、上記シクロヘキサン溶液の入ったフラスコ中へ加えた。攪拌下、徐々に系内の温度を $65^\circ\text{C}$ まで昇温し、 $65^\circ\text{C}$ で3時間反応を行った。その後、系内温度を室温にまで冷却し、生成した含水球状ゲルを吸引濾過した。得られた含水球状ゲルを、水洗することなしに $60^\circ\text{C}$ で2時間熱風乾燥して、球状粒子である塩基性吸水性樹脂(B1)を得た。

得られた塩基性吸水性樹脂 (B1) は、生理食塩水の吸収倍率が 9.5 g/g であり、850~150 ミクロンの粒子の収率が仕込みに対して 99% であった。

【0053】 (塩基性吸水性樹脂 (B2) の製造例) 内部を攪拌できるようにスクリーンモーターを設置した 2 L のビーカーに、30% のポリエチレンイミン (商品名「エポミン P-1000」 (株) 日本触媒製) 1000 g を入れた。次に、架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル (商品名「デナコール EX-810」ナガセ化成工業 (株) 製) 30 g を攪拌しながら加え、溶液が均一になるように 1 分間攪拌した。その後、ビーカーを密封し、60℃ の恒温槽に入れ、反応を行った。3 時間後、系内温度を室温にまで冷却し、生成した含水塊状ゲルを卓上粉碎機で目開き 850 ミクロンの金網を通過するように粉碎した。得られた含水粉状ゲルを 60℃ で 2 時間熱風乾燥し、その後、無機粒子 (商品名「アエロジル R972」日本アエロジル社製) 0.9 g を添加して均一に分布するようによく混合し、卓上粉碎機で目開き 850 ミクロンの金網を通過するように粉碎し、粒子状の塩基性吸水性樹脂 (B2) を得た。850 ミクロン通過収率は 96.5% であった。得られた塩基性吸水性樹脂 (B2) は、生理食塩水の吸収倍率が 6.5 g/g であり、高密度 0.297 g/ml であった。また、塩基性吸水性樹脂 (B2) は、850~500 ミクロンの粒子を 29.3%、500~300 ミクロンの粒子を 39.4%、300~150 ミクロンの粒子を 27.6%、150 ミクロン未満の粒子を 3.7% 含むものであった。

【0054】 (塩基性吸水性樹脂 (B3) の製造例) 内部を攪拌できるように攪拌機を設置した 5 L のビーカーに、30% のポリエチレンイミン (商品名「エポミン P \*

\*-1000」 (株) 日本触媒製) 2500 g を入れた。次に、架橋剤として N, N'-メチレンビスアクリルアミド (日東化学工業 (株) 製) 75 g を純水 400 g とメタノール 400 g とからなる混合溶媒に溶解した架橋剤溶液を攪拌しながら加え、溶液が均一になるように 1 分間攪拌した。その後、ビーカーを密封し、60℃ の恒温槽に入れ、反応を行った。3 時間後、系内温度を室温にまで冷却し、生成した含水塊状ゲルをミートチョッパー (ロストル 3.1 mm) 粉碎し、塩基性吸水性樹脂 (B3) を得た。得られた塩基性吸水性樹脂 (B3) の固形分は 26.5% であった。

【0055】 (実施例 1~3) 500/150 ミクロンの範囲にふり分けられた酸性吸水性樹脂 (A2)、(A4)、(A5) 各 70 部と、300/150 ミクロンの範囲にふり分けられた塩基性吸水性樹脂 (B1) 30 部とを、それぞれドライブレンドして、100 部の水膨潤性架橋体組成物を得た。得られた各水膨潤性架橋体組成物の、純水および 0.1 重量%、0.2 重量%、0.4 重量%、0.9 重量% の各塩化ナトリウム水溶液に対する 4 時間後の 0.345 kPa 下での吸収倍率を表 2 に示す。

【0056】 (比較例 1 および 2) 酸性吸水性樹脂として 500/150 ミクロンの範囲にふり分けられた酸性吸水性樹脂 (A1)、(A7) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして比較水膨潤性架橋体組成物を得た。得られた各比較水膨潤性架橋体組成物の、純水および 0.1 重量%、0.2 重量%、0.4 重量%、0.9 重量% の各塩化ナトリウム水溶液に対する 4 時間後の 0.345 kPa 下での吸収倍率を表 2 に示す。

【0057】

【表 2】

	酸性 吸水性 樹脂	0.345 kPa 下での吸収倍率				
		純水	0.1 重量% 塩化ナトリウム水	0.2 重量% 塩化ナトリウム水	0.4 重量% 塩化ナトリウム水	0.9 重量% 塩化ナトリウム水
実施例 1	A2	120.5	88.9	71.4	45.8	30.1
実施例 2	A4	187.5	98.0	75.2	48.3	37.3
実施例 3	A5	163.0	108.0	76.2	50.3	33.6
比較例 1	A1	26.5	94.0	79.3	50.6	39.7
比較例 2	A7	127.0	83.0	66.7	46.2	29.9

【0058】 (実施例 4 および 5) 塩基性吸水性樹脂 (B3) を固形分で 45 部を 2.5 L のニーダーに投入し、室温、40 rpm で攪拌下、酸性吸水性樹脂 (A12)、(A13) 各 55 部を均一に混合し、10 分間攪拌した。得られた混合ゲルを 60℃ で 2 時間乾燥した後、無機微粒子 (「レオロシール QS-20」 (株) トクヤマ製) を 0.3 重量% (対乾燥物) 添加して均一に分散するようによく混合し、卓上粉碎機で 850 ミクロンの金網を通過するように粉碎して、水膨潤性架橋体組

成物を得た。各水膨潤性架橋体組成物の、純水および 0.1 重量%、0.2 重量%、0.4 重量%、0.9 重量% の各塩化ナトリウム水溶液に対する 4 時間後の 4.83 kPa 下での吸収倍率を表 3 に示す。また、各水膨潤性架橋体組成物の脱塩量を表 4 に示す。また、各水膨潤性架橋体組成物の、合成人工尿に対する 1 時間後および 4 時間後の 4.83 kPa 下での吸収倍率、および、0.345 kPa 下および 2.07 kPa 下の吸収速度を表 5 に示す。

【0059】（比較例3および4）酸性吸水性樹脂として酸性吸水性樹脂（A11）、（A14）を用いたこと以外は実施例4と同様にして比較水膨潤性架橋体組成物を得た。得られた各比較水膨潤性架橋体組成物の、純水および0.1重量%、0.2重量%、0.4重量%、0.9重量%の各塩化ナトリウム水溶液に対する4時間\*

	酸性 吸水性 樹脂	4.83kPa下での吸収倍率				
		純水	0.1重量% 塩化ナトリウム水	0.2重量% 塩化ナトリウム水	0.4重量% 塩化ナトリウム水	0.9重量% 塩化ナトリウム水
実施例4	A12	56.9	61.2	56.7	40.0	24.2
実施例5	A13	53.7	61.1	50.5	34.2	21.6
比較例3	A11	8.9	48.1	57.7	45.3	28.1
比較例4	A14	39.6	49.2	44.4	27.6	17.4

【0061】

【表4】

	酸性 吸水性 樹脂	脱塩量 (g/g)
実施例4	A12	0.37
実施例5	A13	0.34
比較例3	A11	0.42
比較例4	A14	0.25

【0062】（実施例6および7）酸性吸水性樹脂として酸性吸水性樹脂（A12）、（A13）を各70部と、塩基性吸水性樹脂（B3）を固形分で30部を用いたこと以外は実施例4と同様にして水膨潤性架橋体組成物を得た。水膨潤性架橋体組成物の、合成人工尿に対する1時間後および4時間後の4.83kPa下での吸収倍率、および、0.345kPa下および2.07kPa下の吸収速度を表5に示す。

（実施例8）500/150ミクロンの範囲にふるい分※

	酸性 吸水性 樹脂	4.83kPa下での吸収倍率		吸収速度(%)	
		1時間 合成人工尿	4時間 合成人工尿	0.345 kPa	2.07 kPa
実施例4	A12	35.6	39.6	67	65
実施例5	A13	32.7	33.5	83	85
実施例6	A12	39.0	40.5	72	70
実施例7	A13	38.0	38.5	87	88
実施例8	A16	30.5	32.4	66	64
実施例9	A15	34.1	36.0	71	66

【0065】（実施例10～13）500/150ミクロンの範囲にふるい分けられた酸性吸水性樹脂（A3）、（A8）、（A9）、（A10）各70部と、300/150ミクロンの範囲にふるい分けられた塩基性吸水性樹脂（B2）30部とを、それぞれドライブレ

\*後の4.83kPa下での吸収倍率を表3に示す。また、各比較水膨潤性架橋体組成物の脱塩量を表4に示す。

【0060】

【表3】

※けられた酸性吸水性樹脂（A16）70部と、300/150ミクロンの範囲にふるい分けられた塩基性吸水性樹脂（B2）80部とをドライブレンドして、100部の水膨潤性架橋体組成物を得た。水膨潤性架橋体組成物の、合成人工尿に対する1時間後および4時間後の4.83kPa下での吸収倍率、および、0.345kPa下および2.07kPa下の吸収速度を表5に示す。

【0063】（実施例9）500/150ミクロンの範囲にふるい分けられた酸性吸水性樹脂（A15）70部と、300/150ミクロンの範囲にふるい分けられた塩基性吸水性樹脂（B2）30部とをドライブレンドして、100部の水膨潤性架橋体組成物を得た。水膨潤性架橋体組成物の、合成人工尿に対する1時間後および4時間後の4.83kPa下での吸収倍率、および、0.345kPa下および2.07kPa下の吸収速度を表5に示す。

【0064】

【表5】

ドして、100部の水膨潤性架橋体組成物を得た。得られた各水膨潤性架橋体組成物の、純水および0.9重量%の各塩化ナトリウム水溶液に対する4時間後の0.345kPa下での吸収倍率を表6に示す。

【0066】

【表6】

	酸性 吸水性 樹脂	0.345kPa下の吸収倍率	
		純水	0.9重量% 塩化ナトリウム水
実施例10	A3	185.2	35.9
実施例11	A8	13.2	11.3
実施例12	A9	188.2	34.8
実施例13	A10	70.5	25.3

＊【0067】（比較例5および6）酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂との混合比率を、それぞれ60部：40部、70部：30部に変えたこと以外は比較例3と同様にして比較水膨潤性架橋体組成物を得た。得られた各比較水膨潤性架橋体組成物、および、実施例4～7で得られた各水膨潤性架橋体組成物、比較例3で得られた比較水膨潤性架橋体組成物についての吸水時の外部pHを表7に示す。

【0068】

＊10 【表7】

	0分	0.5分	1分	2分	5分	30分	1時間	2時間
実施例4	5.4	8.7	9.0	9.1	9.0	8.1	7.8	7.4
実施例5	5.7	7.5	7.7	8.1	8.6	8.3	8.1	7.8
実施例6	5.5	6.3	7.1	7.0	6.5	4.9	4.8	4.8
実施例7	5.6	3.0	3.0	3.2	3.9	4.7	4.9	5.3
比較例3	5.4	9.6	9.3	9.6	9.1	5.4	5.5	4.6
比較例5	5.5	10.0	9.8	9.4	7.4	6.9	5.3	5.2
比較例6	5.7	10.2	10.2	10.1	9.7	8.6	8.2	7.8

【0069】

【発明の効果】本発明によれば、吸収する溶液の塩濃度の影響を抑え、高い吸収能力、特に高い加圧下吸収能力を示し、しかもコストパフォーマンスも良好な、水膨潤※

※性架橋体組成物を提供することができる。さらに、本発明によれば、塩水の吸水倍率を低下させることなく、吸水時の外部pHが最適な値になるように調整することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード（参考）

C 0 8 F 246/00

(72)発明者 夢田 賢治

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内

Fターム（参考） 3B029 BA18

4C003 AA23

4C098 AA09 DD05 DD23 DD27

(72)発明者 阪本 繁

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内

4J002 AA03W AA03X BC10W BC10X

BG01W BG01X BG12W BG12X

BQ00W BQ00X GD03

(72)発明者 足立 芳史

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内

4J100 AB07Q AJ01P AJ02P AJ08P

AJ09P AL03R AL08Q AL08R

AL62S AM21Q AM55S AP01Q

(72)発明者 北山 敏匡

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内

BA08R BA56Q CA05 DA37

JA19